

p. 3

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55-11804

⑫ Int. Cl.³
B 32 B 15/00
// B 32 B 15/08

識別記号

庁内整理番号
6681-4F
6681-4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ 積層体

八王子市めじろ台 1-34-12

⑮ 特 願 昭53-83582

⑯ 発 明 者 杉山征人

日野市多摩平 5-15-6

⑰ 出 願 昭53(1978)7月11日

⑰ 出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町 1 丁目 11 番地

⑱ 発 明 者 谷田部俊明

⑱ 代 理 人 弁理士 前田純博

日野市東豊田 3-7-1

⑲ 発 明 者 側島重信

明 細 書

1. 発明の名称

積 層 体

2. 特許請求の範囲

1. 成型物基板及び、片面或いは両面を透明高屈折率薄膜層(Ⅱ)によつておおわれた金属薄膜層(Ⅰ)とからなる積層体において、該金属薄膜層(Ⅰ)が金、銀が共存する単一薄膜層であることとを特徴とする積層体。

2. 金属薄膜層(Ⅰ)が金を3重量%から30重量%以下を含む金銀が共存する単一薄膜層である特許請求の範囲第1項記載の積層体。

3. 透明高屈折率薄膜層(Ⅱ)の少くとも一層が、酸化チタン薄膜層(Ⅲ)である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の積層体。

4. 透明高屈折率薄膜層(Ⅱ)の少くとも一層が、有機物質を含有する酸化チタン薄膜層(Ⅲ)である特許請求の範囲第1項～第3項記載のいずれかの積層体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、片面或いは両面を透明高屈折率薄膜層によつておおわれた金、銀が共存する単一金属薄膜層を有する積層体に関する。更に詳しくは、透明導電性及び/又は透光透過性を有する上記積層体に関する。

透明導電性被膜は、その導電性を利用した用途、例えば液晶ディスプレイ用電極、電場発光体用電極、光導電性感光体用電極、帯電防止層、発熱体等のエレクトロニクス、電気分野の用途に広く利用されている。

透光透過性被膜は、可視光線の光に対して透明であるが、赤外線(近赤外光を含む)に対しては反射能を有しているため透明断熱膜としても有用である。従つて太陽エネルギー集熱器(集水器)、太陽熱発電、グリーンハウス、建築物の窓部等に使用され得る。特に近代建築物において、壁面の大きき割合を占める窓からの太陽エネルギー利用及びエネルギー放散を防げる透明断熱膜としての機能は今後益々重要性を

増す。又、例えば野さい、かんきつ類等の果実、果実等の栽培に必要なグリーンハウス用フィルムとしてその重要性は大きい。

この様に、透明導電性被膜および選択光透過膜はエレクトロニクス、太陽エネルギー利用の観点から重要であり、均質で高性能な膜が工業的に安価に且つ大量に供給されることが当該業界から望まれていた。

透明導電性被膜として、従来から知られているものは、

- ① 金、銅、銀、パラジウム等の金属薄膜、
- ② 酸化インジウム、酸化スズ、ヨウ化銅等の化合物半導体膜、および
- ③ 金、銀、銅、パラジウム等の導電性金属膜をある波長領域にわたり選択的に透明にしたもの

が知られている。赤外光反射能の高い選択透過膜として、数千オングストロームの膜厚の酸化インジウム膜又は酸化錫膜、および金属膜と透明導電体膜の積層膜等が知られている。しかし

ながら、すぐれた性能の透明導電性膜又は選択光透過膜が工業的に安価に製造されるに至っていないのが現状である。

即ち、上記①の金属薄膜は、金属が広い波長領域にわたり反射能又は吸収能が高いため、可視光透過率の高いものが得られ難い。可視光透過率を高めると、導電性又は赤外光反射能が著しく低下する。導電性又は赤外光反射能を高めるために、金属薄膜の膜厚を高めると、可視光透過率が著しく低下するので、両者の性質がすぐれた透明導電性被膜又は選択光透過膜が得られない。

上記②の化合物半導体薄膜は、例えば真空蒸着法、スパッタリング法等の真空中における薄膜形成法で形成されるが、真空中における化合物の蒸発による方法では、蒸発化合物の分解にともなり問題、被膜特性を均一に制御するために膜形成速度が実際上遅いこと、蒸発源の大きさが制限されるため、大面積基板への適用が制約される問題等、工業生産性に欠け、安価な製

品となり得ない。酸化インジウム等の半導体で、すぐれた透明導電性又は選択透過性膜を得るために、数千オングストローム程度の膜厚の酸化インジウム等の半導体被膜が提案されているが、膜の生産速度が著しく遅くなるばかりでなく、貴重なインジウム等の資源を多く消費することになり、その結果、膜の製造コストが著しく高くなる。更に又この膜では赤外光反射能又は導電性の充分に高いものが得られていない。

上記③の透明導電性膜又は選択光透過性膜の代表的な構成は、金属薄膜を透明高屈折率薄膜ではさんだ積層体であり、例えば真空蒸着、反応性蒸着又はスパッタリングで形成させた Bi_2O_3 / Au / Bi_2O_3 、 ZnS / Ag / ZnS 又は TiO_2 / Ag / TiO_2 等のサンドイッチ状構造の積層体が提案されている。金属層として銀を用いたものは、銀自体がもつ光学的特性により、可視光領域における透明性及び赤外光に対する反射特性が特に優れていること、また導電性においても好ましい特性を有していること等の点から材料として特に優

れている。

しかしながら、透明高屈折率薄膜層によりおおわれた銀薄膜層からなる積層体は、熱・光・ガス等により性能の劣化がおこり、環境安定性において問題があつた。この劣化の原因の多くは、環境因子による銀の表面拡散による為、この改善は非常に重要な問題となつていた。

また、透明高屈折率薄膜を、例えば真空蒸着・反応性蒸着・スパッタリング等従来公知の方法で形成すると

- (イ) 膜形成速度が遅い。
 - (ロ) 組成・膜厚の制御が困難である。
 - (ハ) 大面積の膜形成は設備が大層になり、巨額な設備投資を必要とする。
- 等の工業生産性に欠ける。更に又、これらの方法で形成された薄膜は、有機成分を全く含まず
- (ニ) 基板、特に有機物基板との接着性が悪い。
 - (ホ) 可視性が乏しいので、曲げたり折つたりすると破壊され易い。
 - (ヘ) 有機物基板を損わなくて被膜を設けられな

い。
等の欠点を有する為、かかる欠点の改良が望まれていた。

本発明者らは、かかる欠点のない優れた透明導電性及び／又は赤外光透過性を有する積層体に関して研究し、特定量の銅を含有する銀を金属層に用いれば熱・光・ガス等による性能の劣化が大巾に改善出来ることを知り先にこれを提案した。しかし、具体的な用途例えば建築物の窓に用いるには更に耐久性を向上することが望まれているので、鋭意研究した結果金を含有する銀を金属層に用いれば耐久性が大巾に向上すること更に特定量の金含有率の場合効果が特に大きいことを知り本発明に到達した。

すなわち本発明は

1. 成型物基板及び、片面或いは両面を透明高屈折率導電層(4)によつておおわれた金属導電層(4)とからなる積層体において、該金属導電層(4)が銀金が共存する単一導電層であることを特徴とする積層体であり、又

いてもよい。

本発明の目的とする積層体における銀金が共存する単一導電層は、種々の方法で作られる。例えば銀と金との合金を用いて真空蒸着やスパッタリング等による方法、或いは銀と金とを別別に真空蒸着やスパッタリングする多元蒸着法又は多元スパッタリング法によることも出来る。いずれの方法により作成された金属導電層も、金が銀と共存することによつて本発明の目的を達成しうる。

かかる金の共存により、銀のみあるいは銀と銅と共存する金属導電層を形成せしめた際の欠点、即ち環境条件による劣化を防止することが可能となる。例えば $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ なる構成の膜は、

(1) 数10～数100℃の高温環境下におかれた場合、

(2) 空気中で強い光照射をうけた場合、又は比較的弱い光でも長時間照射をうけた場合、

(3) 例えば酸化水素等のイオンを含むガス又は

2. 金属導電層(4)が少なくとも金を3重量多含む銀金が共存する単一導電層である上記1.の積層体であり、又

3. 透明高屈折率導電層(4)の少くとも一層が、酸化ナタン導電層(4)である上記1又は2の積層体であり、又

4. 透明高屈折率導電層(4)の少くとも一層が、有機物質を含有する酸化ナタン導電層(4)である前記1～3の積層体

である。

本発明の積層体に用いられる金属導電層(4)は金、銀が共存する単一金属導電層であるが、これは実質的に銀原子と金原子が共存している状態の金属導電層を意味し、それは完全に均一な場合もあり、又ある程度不均一である場合もあるが、少くとも単一層として存在するのである。

更に本発明の目的とする効果を損なわない程度の他の成分、例えば銅・アルミニウム・ニッケル・パラジウム・白金・インジウム・スズ・カドミウム・ゲルマニウム・亜鉛等が共存して

オゾン等の反応性ガス雰囲気環境下におかれた場合

等、積層体のおかれた環境条件によつて、その性能の劣化、特に導電性、赤外光反射能及び／又は可視光透過率の劣化が激しくおこる。このような環境条件による劣化は、主として銀の拡散によることが、本発明者らの研究により判明した。

かかる銀の拡散は、銅を銀と共存させればかなり阻止出来ることを先に提案したが、銀の拡散防止は金を銀と共存させると更に向上する。また、金は銅よりも化学的に安定なので製造工程において、金属層の上に透明高屈折率導電層(4)を形成する時の製造条件の設定が容易であるばかりでなく、積層体としての化学的安定性も向上する。

更に驚くべきことには、銀導電層中の過剰の金の存在は、透明高屈折率導電層との組合せにより構成される積層体の光学的特性をも改善するのである。

かかる効果に対する金の作用機構はあきらかではないが、金の存在は蒸着初期の核形成を容易ならしめ、より薄い連続薄膜層の形成を容易ならしめ、更には散乱損失の少ない緻密な膜を形成しうるものと考えられる。このような効果は銅によつても得られるが、金の場合には一層顕著である。銀に共存させる金の量は、ごく少量でも効果はあるが耐熱劣化時間（10 μmの赤外線反射率が80%に低下する迄の時間）が900で500hr以上になるには少なくとも3%以上が好ましい。更に好ましくは5%以上にすると耐久性は1段と向上する。銀に共存させる金の量によつて膜層体の色調が多少変化するのて加えるべき金の量は用途に適合する色調によつて選択できる。即ち金の含有量が多くなると透過色は青味系から黄金系に変化し、同一膜厚で比較した場合、可視光透過率は金の含有量が増加するに従つて低下する。また環境安定性は金の含有量が増加するに従つて向上する傾向にあるが、金の含有量が30重量%を超えると、その膜層

安定性の向上に与える効果よりも光学的特性への悪影響が大となり好ましくない。これらの点から金属薄膜層に含まれる金は少くとも3重量%から多くとも30重量%が好ましく、光学的特性と環境安定性の調和から3重量%から28重量%が特に好ましい。

金属薄膜の膜厚は透明導電性膜又は選択光透過膜としての要求特性をもて別に限定されるものではないが、赤外光反射能又は導電性をもつためには、少なくともある程度の領域で連続性をもつことが必要である。島状構造より連続構造にうつる膜厚として約50Å以上、又太陽エネルギーに対する透明性の点より500Å以下が好ましい。金属薄膜層の膜厚は、より薄い程光透過領域が広がるので、透明性を増すためには200Å以下の膜厚がよく、充分な導電性又は赤外光反射能をもたせるためには100Å以上の膜厚が好ましい。

金属薄膜層(A)を形成する方法は、前記した如く例えば真空蒸着法、カソードスパッタリング

法、プラズマ照射法、気相メッキ法、化学メッキ法、電気メッキ法、化学コーティング法及びそれらの組合せ方法のいずれでも可能であるが、成型物基板を用いた場合の膜層体において、基板であるシート、フィルム等の表面が平滑な場合、形成薄膜の均一性、製造の容易性及び膜形成速度の点から、特に真空蒸着法が適している。

又、被成中の銀及び金の組成を膜層形成中でできるだけ均一に保つためには、合金又は多元のスパッタリング法が適しており、また真空蒸着法においても多元蒸着法又は合金試料と電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法、抵抗加熱法、フラッシュ蒸着法等の組合せが好ましい。

本発明の膜層体を構成する透明高屈折率薄膜層(B)としては金属層における反射を防止する効果を有するものならば特に限定されるものではないが、可視光に対して1.6以上、好ましくは1.7以上の屈折率を有し、可視光透過率80%以上、好ましくは90%以上であるのが効果的である。又その膜厚は、50~1000Å、好まし

くは100~500Åである。これらの条件を満たすものとして例えば二酸化チタン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化錫および酸化インジウム等の薄膜層等があげられる。これらの薄膜層は、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、湿式塗工等の方法によつて設けることができる。

更には、透明高屈折率薄膜層(B)としては、可視光屈折率、透明性等の光学的特性の優秀さより酸化チタン薄膜層(B)であることが好ましい。

酸化チタン薄膜層(B)の中でも、有機物質を含む酸化チタン薄膜層(B)が、製造の容易さ及び基板との接着性等より特に好ましい。

本発明の膜層体を構成する有機物質を含む酸化チタン薄膜層(B)は、例えばアルキルチタネートを主成分とする希薄の有機希薄液を用いることにより設けることができる。該アルキルチタネートは、一般式 $Ti_2O_3R_n$ （但し、Rはアルキル基、 n, m, p は正の整数）で表わされる。

上記の一般式で表わされるアルキルチタネー

トのうち、とりわけ $n = 4 + (l-1) \times 3$, $n = 4 + (l-1) \times 2$, $l = 1 \sim 30$ のものが膜形成（例えば塗工）の容易さや得られた誘電体層の特性の点から好ましく用いられる。その値は、単一でなく分布をもつていてもよいが、特にその値の分布が1.5以下に最大値を有するアルキルタタネートは塗工若くは溶液粘度および加水分解性において好ましい。上記の一般において、アルキル置換基は炭素数1～30のものが好ましく用いられる。特に炭素数が3～11のアルキル置換基のものは被膜形成操作、例えば塗工の容易さ、更には加水分解速度、得られた膜の機械的特性および透明性の点で好ましく用いられる。なお、上記アルキルタタネートの二種以上の混合物を用いてもよい。該アルキルタタネートは、有機溶剤に溶解せしめて溶液となし、成型物表面に塗付されると加水分解され、それに続く縮合反応により脱アルキルハイドロオキサイド化し、網目構造を形成する。塗工の条件を選ぶことにより、アルキルタタネートは

酸化タタンに元づく。

本発明の膜層体を構成する有機物質を含有の酸化タタン薄層膜(10)は、本発明の目的とする効果を発揮するために0.5重量%以上の酸化タタンが含まれていることが好ましい。特に長期間の安定性の観点から、1.5重量%以上の酸化タタンが含まれていることが好ましいが、前記の如く所望とする有機成分存在による効果を発揮するためには、有機成分が0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上含まれることが要求される。

本発明の膜層体に用いられるアルキルタタネートとしては、例えばテトラブチルタタネート、テトラエチルタタネート、テトラプロピルタタネート、テトラステアリルタタネート、テトラドデシルタタネート、ジイソプロポキシタタニウムビスアセチルアセトネート等があげられ、とりわけテトラブチルタタネート、テトラプロピルタタネートが好ましく用いられる。これらのアルキルタタネートはそのまま用

いてもよく、また2量体、4量体、10量体などの予備縮合をしたものも好ましく使用できる。

更に又これらアルキルタタネートをアセチルアセトンの様なもので安定化させて使用してもよい。

アルキルタタネートによる被膜形成において一般的に用いられる有機溶剤としては、アルキルタタネートを充分に溶解し、且つ成型物基板が用いられるなら、その成型物表面に親和性を有し、塗布しをくしかも塗布後乾燥し易い溶剤が好ましい。この様な有機溶剤としては、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、キシレン、オクタン、ノネン、ソルベントナフサ、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、フェノール、クレゾール、エチルエーテル、プロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエタ

ルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアセアト、エチルアセアト、プロピルアセアト、ブチルアセアト、エチルプロピオネート、メチルベンゾエート、水酸酸、クロロホルム、四塩化炭素、トリクレン、トリクロルエタン、クロルベンゼン、ジプロモエタン、メチルセロソルブ、セロソルブ、セロソルブアセアト等の炭化水素系、アルコール系、エーテル系、エステル系、カルボン酸系およびハロゲン置換炭化水素系等の有機溶剤があげられる。とりわけ、イソプロパノール、ブタノール、ノルマルヘキサン、トルエン等が好ましく用いられる。これらの有機溶剤は、単独で又は必要に応じて2種以上を混合して使用することができる。更に場合によっては、含水溶剤を用いてもよい。

被膜層(10)の形成をアルキルタタネートの溶液を用いて行なう場合、有機溶剤にアルキルタタネートを溶解せしめ、塗布液を得る。この際、必要に応じて本発明の目的とする効果を損わない範囲で溶解のために加熱をしてもよいし、

塗膜の透明度、屈折率、色調、硬度等の性質を改良するために、他の若干量の有機溶剤に可溶性成分を加えてもよい。この様な成分としては例えば、ケイ素系樹脂、アクリル酸系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の溶剤可溶性樹脂が挙げられる。アルキルチタネートの前記有機溶剤溶液（塗布液）の濃度は任意であるが、特に数百オングストローム程度の膜厚の薄膜層を均一に設けるには0.1~3.0重量％、好ましくは0.5~1.0重量％、特に好ましくは1~7.5重量％に濃度を調整するのがよい。この溶液を成型物の表面に塗布する場合、例えば浸漬法、噴霧法、スプレー法をはじめ一般のコーティングマシンを利用する方法、即ちグラビアコーター、マイヤーバーコーター、リバースロールコーター等を使用する方法がある。例えばフィルム、シート等の平滑な成型物基板上に塗布する場合には膜厚の制御と均一性の観点から、グラビアコーターやマイヤーバーコーターの使用が好ましく、平滑でない成型物基板上に塗布する場合には

噴霧法が好ましく用いられる。基板を塗布すると同時に又は後に、溶剤を室温以上の温度で乾燥し、必要に応じ熱処理することにより施工が完了する。この乾燥又は熱処理条件は、50~200℃の温度で、10秒間~10時間程度である。

この様に施工することにより、アルキルチタネートは加水分解し、有機物質を含有する酸化チタン薄膜層(IV)を形成する。該薄膜層(IV)の膜形成条件を調節することにより、該薄膜層(IV)中にアルキル基を残存させることができ、その量を0.1~3.0重量％、好ましくは0.5~1.0重量％に調整することにより、該薄膜層(IV)と金属薄膜層(V)又は成膜物、特に有機高分子成膜物基板の表面との接着性を向上し、巾広い波長域にわたつての透明性および表面導電性のすぐれた透明導電性被膜又は透明光透過膜を得ることができ、

本発明の膜層体を構成する酸化チタン薄膜層(IV)は、アルキルエステル基が特定量残存するので、その屈折率はスバツタリング又は真空蒸着法で得られる酸化チタンの屈折率に比べ低く、

可視光領域で1.6~2.4程度である。そのため、本発明の膜層体は、(1)大面積にわたり光透過率が均一である。(2)成膜物との接着性がすぐれている。(3)可視光域の広い波長領域にわたり光透過率が高い、等の利点を有している。

本発明の膜層体において、有機物質を含有する酸化チタン薄膜層(IV)の一定当りの膜厚は50~1000Åが好ましく、特に200~500Åが好ましい。成型物基板表面に設けられた透明高屈折率薄膜層(III)（第一層）が有機物質を含有する酸化チタン薄膜層(IV)である膜層体は、成型物基板との接着性がすぐれている。この効果は成膜物がポリエステル等の有機物である場合には更に強調される。

第三層（外層）の透明高屈折率薄膜層(III)が、有機物質を含有する酸化チタン薄膜層(IV)である場合には、大面積にわたり光学的特性の均一な膜層体が得られる。第一層および第三層（第二層は金属薄膜層(V)）が共に有機物質を含有する酸化チタン薄膜層(IV)である膜層体が上記の両方

の利点を兼ね備えているので更に好ましい。

本発明の膜層体を構成する薄膜層(IV)の有機物質の含有量は0.1~3.0重量％であり、好ましくは0.5~1.0重量％である。この量が0.1重量％未満であると接着性が著しく損なわれ、3.0重量％をこえると透明性が著しく損なわれる。

なお、本発明で言う有機物質は、主として薄膜層(IV)をアルキルチタネート溶液から形成する際のアルキルチタネート溶液に由来するアルキル基（アルキルチタネートそのものから、あるいは有機溶剤と該アルキルチタネートとの反応によつて形成されたものでもよい）を意味するが、薄膜層(IV)を形成させる他の方法の際にかかる有機物質が層中に含有されたものでもよい。この有機物質は、層(IV)中でチタンとアルキルエステル基との結合で存在するものと考えられるが、本発明ではアルキル基の量をもつてその含有量を規定する。

本発明で用いられる成膜物とは有機系、無機系成膜物およびそれらの複合成膜物のいずれで

もよいが有機系成型物が好ましい。有機系成型物としては、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリステレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂、更には例えばエポキシ樹脂、シアリルフタレート樹脂、ケイ素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール系樹脂、尿素樹脂などの熱硬化性樹脂、更にはポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリウレタン、芳香族ポリアミド、ポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂等の成型物があげられる。これらは単独重合物又は共重合物として単独又は2種以上の混合物として用いられる。これらの成型物は板状、シート状、フィルム状、棒状、糸状、ブロック状又はパイプ状等の任意の型に成型されており、必ずしも平面的な板状物に限定されない。また、その目的に応じ着色、無着色、透明、不透明のものが選ばれ

る。

透明の成型物の表面に前記(A)、(B)、(C)の層を設けた積層体は、電気的エネルギーを与え、光エネルギーを与えるか、もしくは光エネルギーを与え、電気エネルギーを与える透明電極に又帯電防止層として用いられる。又、特に選択光透過性のすぐれた前記(A)、(B)、(C)の層を設けた積層体は、太陽光を有効に利用するための選択透過性材料及び/又はその断熱性を利用し省エネルギー材料として好ましく用いられる。又、着色成型物を用い、前記(A)、(B)、(C)層を表面に設けた積層体は、成型物の色を損なわずに導電性を付与する事ができ、例えば成型物の静電気の帯電防止に役立つ。着色成型物の表面に、赤外光反射能のすぐれた前記(A)、(B)、(C)の層を設けた積層体は、成型物の色又は柄を損なわずに赤外光反射能を付与できる。特に黒色等の太陽光をよく吸収する色に着色された成型物の表面に選択光透過性のすぐれた前記(A)、(B)、(C)の層を設けた積層体は、太陽光をよく吸収し、熱輻

射の少ない選択吸収性の材料として有効に用いられる。

特に太陽光を利用して温水を得る太陽熱温水器の吸熱体として、この様な選択吸収性材料を用いると、太陽熱の利用効率が著しく高められる。

例えば、パイプの様な水を通す成型物の表面を太陽光をよく吸収する様に着色し、且つこの面に本発明の選択光透過性のすぐれた積層体を形成せしめたものは、この様な選択吸収の効果をもちて太陽熱コレクターとして有効に用いられる。

連続的に本発明の積層体を形成できるという利点では、高分子シート又はフィルムが本発明の積層体における成型物基板として好ましく用いられる。特に、透明な高分子シート又はフィルムを基板とする本発明の積層体は、軽量で、可塑性に富み、破れ難く、しかも加工し易いという利点を有する。例えば、電極発光体用の透明電極、光導電性発光体用の透明電極、絶物の

窓ガラス、又は窓の付近に設け窓からの熱損失を防ぐための断熱フィルムとして好ましく用いられる。成型物基板がシート又はフィルムであることによつて連続生産が容易にでき、生産速度を大巾に上げることができ、大量に安価にすぐれた材料を供給できるので、かかる基板を使用すると工業的価値は高い。その目的の爲には可視光透過率80%以上、厚さ10~250 μ mのフィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましく用いられる。

フィルムを成型物基板とする本発明の積層体を、例えばガラス板の様な他の成型物の表面に転写してもよい。

本発明の積層体の上に本発明の目的とする効果を損なわない範囲で更に他の層を積層して、例えば表面硬化、耐蝕性、接着性等の性質を改良することができる。この様な層に用いる材料としては、例えばポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系樹脂、エチルシリケートより得られる重合体などの融着樹脂、ポリエステル樹

脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂などの有機物質の他に酸化亜素、フッ化マグネシウム等の無機物質をあげることができる。とりわけ耐候性又は表面硬度を改良する場合にはアクリル系樹脂、珪素樹脂などが好ましく用いられる。

本発明の積層体を構成する金属薄膜層(4)の膜厚および酸化チタン薄膜層(5)の膜厚およびこれらの積層法を調整することにより、可視光透過率、表面抵抗および赤外光反射率を任意に変えることができ、次の様な代表的な用途がある。

- (a) 静電気防止又は光導電性感光体導電層に用いる透明導電性積層体
- (b) 液晶電場発光体など固体ディスプレイ、面照明体の透明電極
- (c) 乗物の窓のデフローストヒーター等の発熱体として用いる透明面ヒーター
- (d) 植物窓・グリーンハウス、冷蔵・冷凍ショーケースのガラス部分に適用する透明断熱膜層品

本発明の特長を要約すると以下の通りである。

本発明の積層体は従来得られなかつた特性を有している。即ち、

- (1) 従来金属層として用いられていた、銀薄膜のかわりに、銅及び金よりなる合金共存型単一金属薄膜を用いることにより、積層体の環境安定性が大きく改善される。
- (2) 本発明の積層体は広い波長領域にわたり透明性がすぐれている。

又、更に透明高屈折率薄膜層(6)を、有機物質を含有する酸化チタン薄膜層(5)で構成したものは更に、

- (3) 従来、大面積の透明導電性膜又は選択光透過膜が得られなかつたが、本発明の積層体は大面積で得られる。
- (4) 従来、高屈折率薄膜層(6)はスベツタリングで形成されていたので有機物フィルム上には形成できなかつたが、本発明の積層体はポリエチレンテラフタレートフィルム等の有機物の成膜物を基板として積層体を形成できる。
- (5) 従来、スベツタリング又は反応性蒸着法を

用いていたので、組成の変動の著しい高屈折率薄膜層(6)しか得られなかつたが、本発明のものは、例えば蒸工法の如き温和な条件下で設けることができるので、組成変動の少ない酸化チタン薄膜層が得られる。

- (6) 本発明の積層体を構成する酸化チタン薄膜層(5)は有機物を含有するため、成膜物、特に有機成膜物の基板との接着性がすぐれている。
- (7) 本発明の積層体は可換性にすぐれている。

以下、本発明のより具体的な説明を実施例で示す。なお、例中で光透過率は特に断わらない限り波長500nmにおける値である。赤外線反射率は、日立製作所BPI-Ⅱ型赤外分光器に反射率測定鏡を取り付け、スライドガラスに銀を充分に厚く(約3000Å)真空蒸着したものとの反射率を100%として測定した。

酸化チタン薄膜層(5)に含まれる有機物質の量は、透明導電性又は選択光透過性を有する本発明の積層体を形成した成膜物を約2mmの大きさの小片状にし、これを水1000重量部、エタノール

アルコール20重量部および塩酸1重量部を混合してなる溶液に、室温で24時間浸漬して有機成分を抽出し、これをガスクロマトグラフ質量分析器(島津製作所LKB-9000)を用い、直径3mm、長さ3mのガラスカラムに、Chromosorb W(60~80メッシュ)にP80-20を30重量部付着させたものを充填し、マスフラグメントグラフィックでイオンを定量し求めた。

金属薄膜層中の元素組成は、ケイ光X線分析法(理学電機ケイ光X線分析装置使用)により定量し求めた。

実施例1.

光透過率86%、厚さ75nmの二軸延伸ポリエチレンテラフタレートフィルムに、第一層として厚さ300Åの酸化チタン薄膜層、第二層として厚さ160Åの銅及び金よりなる薄膜層(金5重量%、銅95重量%)および第三層として厚さ300Åの酸化チタン薄膜層を順次積層し、透明導電性及び選択光透過性を有する積

層体をフィルム上に形成させた。

酸化チタン薄膜層はいずれもテトラブチルチタネートの4重量体3部、イソプロピルアルコール6部及びノルマルヘキサン32部からなる溶液をバーコーターで塗布し、100℃に5分間加熱して設けた。

銀及び金が共存する単一薄膜層は銀-金系合金(金5%, 銀95%)を用い低真空マグネトロンスパッタリング法で設けた。

第一層および第三層の酸化チタン薄膜層に含まれるチタン量の含有量は、5.5%であった(マス数56のものをマスフラグメントグラフイ法で定量)。

得られたフィルムの光透過率は78%, 表面抵抗は1.5Ω/平方、赤外光反射率は97%であった。得られたフィルムをカーボンアーク耐光性試験機(島津製作所CW-DV3)にて1000時間光照射後、赤外光反射率を測定した。カーボンアーク光をコーティング面側より照射した場合、基板ポリエチレンテレフタレートフィルム

面側より照射した場合のいずれの場合においても赤外光反射率は80%以上を保持した。

実施例2～3

第二層の金属薄膜層の原料金属の組成を第一表に示した組成に変え、実施例1と同様にして第一表に示す組成の金属薄膜を有する、透明導電性で、かつ選択光透過性な積層フィルムを得た。

表 1

実施例 No.	原料金属組成 金重量% / 銀重量%	金属薄膜組成 金重量% / 銀重量%	金属層 膜厚(Å)
2	5 / 95	5 / 95	180
3	8 / 92	8 / 92	"
4	15 / 85	15 / 85	"
5	20 / 80	20 / 80	"

比較例1

—第二層の金属薄膜層を銀のみ(膜厚180Å)

表 2

No.	90℃熱劣化テスト	120℃熱劣化テスト	カーボンアーク灯照射
比較例1	300時間	60時間	800時間

いずれも赤外光反射率が初期値の80%より低下するまでの時間を示した。

いずれの比較例の場合も本実施例でみられる銀、金合金よりも環境安定性が低かった。

特許出願人 電人株式会社

代理人 弁護士 前田 綱 博

て形成させる以外は実施例1と同様にして積層フィルムを作成した。

実施例1、実施例2と同様な方法でカーボンアーク光照射、熱劣化促進テストを行つた結果を図5に示した。いずれも赤外光反射率が80%より低下する平均時間を示した。

表 3

	カーボンアーク	90℃熱劣化テスト	120℃熱劣化テスト
比較例1	50時間	100時間	50時間

いずれの場合も劣化の程度は大きく、環境安定性が著しく悪かった。

比較例2

第二層の金属薄膜層を銅を含む銀(銀95重量%, 銅5重量%)で形成させる以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを作成した。

得られた積層フィルムを実施例1、実施例2と同様な方法でカーボンアーク光照射、熱劣化促進テストを行つた、結果を図5に示した。

手続補正書

昭和55年8月2日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特開昭 55 - 85582 号

2. 発明の名称

膜 層 体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 市 人 株 式 会 社
代 表 者 大 塚 晋 三

4. 代 理 人

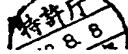
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯 野 ビ ル)
市 人 株 式 会 社 内
(7735) 市 人 株 式 会 社 内
電話 03(44) 4441 西 山



5. 補正の対象

明細書の「発明の要綱を説明」の欄

6. 補正の内容



特開昭55-11804(10)

(1) 明細 第 8 頁第 1 行の「5 重量多」を「5 重量多」と訂正する。

(2) 同第 1 8 頁第 7 行の「施工部工部被粘度」を「施工部被粘度」と訂正する。

(3) 同第 8 2 頁の表 - 1 の下に下記文章及び表を追加する。

「各々の得られたフィルムの見視透過率は 75% 以上であり、赤外線反射率は 95% 以上であった。

各々のフィルムを 90℃、120℃ に温度設定した老化試験器に入れ、熱劣化促進テストを行い赤外線反射率が 80% より低下する平均時間を表 2 に示した。

表 2

試	90℃熱劣化試験	120℃熱劣化試験
実施例 2	500 時間	180 時間
3	400	200
4	850	280
5	1100	550

以 上